

*See EPO 656 409 for
English Equivalent*

COATING COMPOSITION

Patent number: JP7150105
Publication date: 1995-06-13
Inventor: TAKARADA MITSUHIRO; TAKAHASHI TADASHI
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- international: C09D143/04; C09D133/14; C09D183/06
- european: C09D143/04; C09D183/04
Application number: JP19930323451 19931130
Priority number(s): JP19930323451 19931130

Also published as:

EP0656409 (A2)
EP0656409 (A3)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7150105

PURPOSE: To obtain a coating composition which can form a coating film excellent in adhesion to various substrates and excellent in weather resistance, water resistance, staining resistance and alkali resistance.
CONSTITUTION: This composition comprises a vinyl copolymer having hydroxyl groups and hydrolyzable silyl groups, an organopolysiloxane represented by the formula: $R<1>aXbSiO(4-a-b)/2$ (wherein $R<1>$ is an (un)substituted 1-10 C hydrocarbon group; X is a group selected from among a hydroxyl group, a 1-6 C alkoxy group, an alkenoxy group, an acetoxy group and a ketoxime group; and a and b are positive integers in the ranges: $0 < a < 2$, $0 < b < 3$, and $0 < a+b < 4$) and a condensation catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-150105

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 143/04	P G L			
133/14	P F Y			
183/06	P M T			
	P M U			

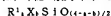
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-323451	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成5年(1993)11月30日	(72)発明者	宝田 充弘 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者	高橋 正 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 コーティング用組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (A) 水酸基及び加水分解性シリル基を含有するビニル系共重合体、(B) 下記一般式(1)で示さ*



(式中、R¹は置換又は非置換の炭素数1〜10の炭化水素基、Xは水酸基、炭素数1〜6のアルコキシ基、アルケノキシ基、アセトキシ基及びケトキシム基が選択される基、a、bは0<a<2、0<b<3、0<a+b<4を満たす正数である。)

*れるオルガノポリシロキサン、(C) 縮合触媒を配合してなるコーティング用組成物。

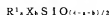
…(1)

【効果】 種々の無機質基材、特にステンレス鋼板との密着性に優れ、また、耐熱性、耐水性、耐汚染性、耐アルカリ性に優れた被膜を形成することができ、建築外装用塗料ビヒクル、金属にプライマーレスで施工することができるコーティング剤として有用である。

1

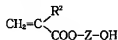
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 加水分解性シリル基を*

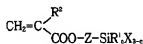


(式中、R¹は置換又は非置換の炭素数1〜10の炭化水素基、Xは水酸基、炭素数1〜6のアロキシ基、アルケノキシ基、アセトキシ基及びケトキシ基が選択される基、a、bは0<a<2、0<b<3、0<a+b<4を満たす正数である。) (C) 縮合触媒を配合してなるコーティング用組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物に、更に (D) 下記一般式 (2) で示されるオルガノシリンを配合してなるコーティング用組成物。



… (3)



… (4)

(式中、R¹、X、cは上記と同様の意味を示し、R²は水素原子又はメチル基、Zは炭素数2〜20の酸基原子が介在してもいい二価の有機基である。)

【請求項4】 請求項1又は2記載のコーティング用組成物において、上記 (C) 成分がアルミニウムキレート化合物であるコーティング用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、種々の無機質基材、特にステンレス鋼板等との密着性に優れ、また、耐候性、耐水性、耐汚染性、耐アルカリ性に優れた被膜を形成することができ、建築外装用塗料ビヒクル、金属にプライマーレスで塗工することができるコーティング剤として有用なコーティング用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、アクリルラッカーに替わる耐候性に優れたコーティング用組成物として、加水分解性シリル基含有ビニル系重合体(例えば特開昭55-129405号、同57-3610号公報)が提案されている。これらの重合体は、空気中の水分によって常温で架橋して塗膜を形成するものであり、上記アクリルラッカーよりも耐溶剤性、耐水性が向上した塗膜を得ることができるものである。

【0003】 しかしながら、上記コーティング用組成物は耐候性が十分とはいえず、例えば冬季など低温度の環境下では硬化せず、この場合、加熱しても硬化を促進することができないという問題がある。

【0004】 また、アクリル系塗料を用いた場合、最近では酸性雨によって塗膜にしみが発生することが問題となり、このためアクリル・メラミン系塗料の改良がな

2

*含有するビニル系重合体、(B) 下記一般式 (1) で示されるオルガノポリシロキサン、

… (1)

※ (式中、R¹は上記と同様の意味を示し、Yは炭素数1〜6のアロキシ基、アルケノキシ基、アセトキシ基及びケトキシ基から選択される基、cは0、1又は2である。)

【請求項3】 請求項1又は2記載のコーティング用組成物において、上記 (A) 成分が下記一般式 (3) 及び (4) で示される重合性単量体を共重合することによって得られる共重合体であるコーティング用組成物。

【化1】

れている。例えば特開昭63-108049号公報では、アロキシシリル末端のジオルガノポリシロキサン含有(メタ)アクリレートとオキシラン含有(メタ)アクリレートとを共重合させて得られるビニル系重合体に金属キレート化合物を加える方法が提案されている。しかし、この方法によって塗膜の耐酸性を向上させることができるものの、耐候性は不十分である。更に、特開昭63-221123号公報では、エポキシ基、加水分解性シリル基及びシロキサンを含有するアクリル系重合体に金属キレートを加えることにより、低温硬化性を向上させた組成物が提案されているが、ステンレス鋼等の基材と塗膜との接着性が乏しいため、使用できる基材の材質が限定されるという不具合がある。

【0005】 更に、塗膜の耐候性を改善することを目的として、特開平3-252414号公報において、加水分解性シリル基含有ビニル系重合体、シラノール末端のオルガノポリシロキサン及び脱アルコール触媒からなる組成物が提案されているが、上記と同様に塗膜のステンレス鋼板等に対する接着性が乏しいという問題がある。

【0006】 一方、耐候性が最も優れた外装塗料用樹脂組成物としては、フルオロオレフィンと水酸基含有ビニルエーテル系重合体をメラミン樹脂又はポリイソシアナートで硬化させるフッ素系樹脂組成物が広く利用されているが、フッ素系樹脂組成物で形成される塗膜はアクリル系樹脂組成物で形成される塗膜と比べて軟らかいため、砂ぼこり等で傷つき易いこと、汚れが付着し易いこと、経済的にもコスト高であることなどの問題点が指摘されている。

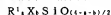
【0007】 本発明は上記事情に鑑みられたもので、種々の無機質基材、特にステンレス鋼板等との密着性に

3

優れ、また、耐候性、耐水性、耐汚染性、耐アルカリ性等に優れた被膜を形成することができるコーティング組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、(A)水酸基及び加水分解性シリル基を含有するビニル系共重合体、(B)下記一般式(1)で示されるオルガノシリロキサン、(C)総合触媒、好ましくは更に(D)下記一般式(2)で示されるオルガノシランを配合してなるコーティング用組成物は、種々の無機質基材、特にモルタル、コンクリートや鋼板、ステンレス鋼板などの密着性に優れ、また、耐候性、耐水性、耐汚染性、耐アル*



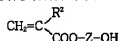
(式中、R¹は置換又は非置換の炭素数1~10の炭化水素基、Xは水酸基、炭素数1~6のアルコキシ基、アルケノキシ基、アセトキシ基及びケトキシ基が選択される基、a、bは0<a<2、0<b<3、0<a+b<4を満たす正数である。)



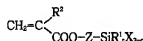
…(2)

(式中、R¹は上記と同様の意味を示し、Yは炭素数1~6のアルコキシ基、アルケノキシ基、アセトキシ基及びケトキシ基から選択される基、cは0、1又は2である。)

【0010】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明のコーティング組成物は、(A)水酸基及び加水分解性シリル基を含有するビニル系共重合体、(B)上記一般式(1)で示されるオルガノシリロキサン、※



…(3)



…(4)

【0013】上記式において、R¹は炭素数1~10、好ましくは1~7の置換又は非置換の炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基等で置換したクロメチル基、トリフロロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられる。R²は水素原子又はメチル基である。

【0014】Zは炭素数2~20、好ましくは3~7の炭素原子が介在してもいい値の有機基であり、具体的には-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₅-, -(CH₂)₁₆-, -(CH₂)₁₇-, -(CH₂)₁₈-, -(CH₂)₁₉-, -(CH₂)₂₀-などが挙げられる。また、cは0、1又

4

*カリ性等に優れた被膜を形成することができ、建築外用塗料ビヒクル、金属にプライマールで施工することができるコーティング剤として有用であることを見出した。即ち、加水分解性シリル基と水酸基を含有するアクリル樹脂とシリロキサンを硬化させるため、耐候性、耐熱性に優れ、各種無機質基材に十分に接着した塗膜を形成することができ、更に、架橋密度が高いため、汚れが付着しにくく、耐汚染性にも優れていると共に、硬化触媒の添加量を調節することにより、常温硬化から加熱硬化まで幅広い硬化領域を持つことを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】

…(1)

※(C)総合触媒、好ましくは更に(D)上記一般式(2)で示されるオルガノシランを配合してなるものである。

【0011】ここで、(A)成分のビニル系共重合体は、水酸基及び加水分解性シリル基を含有するビニル系共重合体であり、水酸基及び重合性二重結合を有する化合物と加水分解性シリル基及び重合性二重結合を有する化合物とを、必要に応じて他の重合性化合物を加えて共重合させることによって得ることができ、例えば下記式(3)、(4)で表される化合物をラジカル重合させることによって得られるものが好適に用いられる。

【0012】

【0013】

は2である。

【0015】上記式(3)の化合物として、具体的には2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、N-メチロールアクリルアミドなどが例示され、式(4)の化合物として、3-メトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、3-トリエトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメトキシメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、3-ジエトキシメチルシリルプロピル(メタ)アクリレートなどが例示される。

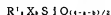
【0016】上記式(3)、(4)の化合物と共重合可能な他の重合性化合物としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等のカルボン

5

酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の官能基含有アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルなどが挙げられる。更に、酢酸ビニル、2-ヒドロキシビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、グリシジル(メタ)アクリレート等の重合性単量体を用いることもできる。

【0017】(A)成分の共重合体は周知の方法でラジカル重合されることによって得られるが、かかる開始重合剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルペンチロニトリル)等のアゾビス化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物を使用することができる。

【0018】(3)式と(4)式の化合物の使用割合は特に制限されないが、共重合体1分子中に少なくとも2個の加水分解性シリル基及び少なくとも2個の水酸基が導入される割合とすることが好ましく、特に(A)成分中に式(3)で示される化合物が5~50重量%、式(4)で示される化合物が3~30重量%含有することが好ましい。



【0022】ここで、 R^1 は上記と同様の意味を示し、Xは水酸基、炭素数1~6のアロコキシ基、アルケノキシ基、アセトキシ基又はケトキシ基であり、具体的にはシラノール基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メチルエチルケトキシ基が例示され、(C)成分の硬化触媒で硬化し得る官能基であればよい。工業的にはシラノール基、メトキシ基が好ましく、 R^1 としてはフェニル基を含有することが(A)成分との相溶性の点から好ましい。また、a、bは $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 3$ 、 $0 < a + b < 4$ を満たす正数である。

【0023】(B)成分のオルガノポリシロキサンは、アルキルクロロシラン、フェニルクロロシラン、アルキルアルコキシシラン、フェニルアルコキシシラン等を加水分解して得ることができる。

【0024】(B)成分として具体的には、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルトリクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、トリフルオロビトリクロロシラン、トフルオロプロピルメチルジクロロシラン等のクロロシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、

6

*【0019】この重合反応は、溶剤中で行うこともでき、コーティングの容易さから、エーテル類、エステル類、炭化水素類、アルコール類等の1種又は2種以上の混合物中で重合することが好ましい。また、必要に応じて、 n -ドデシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどの連鎖移動剤を加えることにより、共重合体の分子量を調節することができる。

【0020】なお、本発明の(A)成分は水酸基と加水分解性シリル基とを含有することを特徴とするものであり、(A)成分が水酸基のみ含有するアクリル樹脂である場合、(B)成分との架橋がS-O-C結合で形成されるため、被膜の耐水性が乏しくなってしまう。また、(A)成分が加水分解性シリル基のみを含有するアクリル樹脂である場合、(B)成分との硬化性が十分ではないため、架橋密度を十分に高くすることができない。しかし、架橋密度を高くする目的で加水分解性シリル基の含有率を高くすると、保存安定性に乏しくなるので、水酸基を適度導入すること、即ち水酸基と加水分解性シリル基とを含有することが必要である。

【0021】(B)成分のオルガノポリシロキサンは下記式(1)で示されるものである。



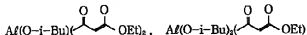
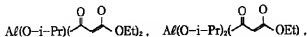
フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン等のアルコキシシランの加水分解物又は部分加水分解物が使用される。

【0025】(B)成分の配合量は、(A)成分100部(重量部、以下同じ)に対して10~300部、特に50~200部とすることが好ましい。配合量が10部未満では耐水性が得られず、300部を超えるとは十分な表面硬度が得られない場合がある。

【0026】(C)成分の縮合触媒は、(A)成分の水酸基及び加水分解性シリル基と(B)成分の官能基を縮合させるのであれば特に限定されるものではない。(C)成分としては、例えばアルコキシアルミニウム類、アルミニウムキレート類、アルキルチタネート類、オクチル酸亜鉛、ジブチル錐ジカルボキシレート類、カルボン酸のアルカリ金属塩、カルボン酸のアルカリ土類金属塩、有機アミン類、有機アミンのカルボン酸中和塩、4級アモニウム塩、 N - β -アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ブチルエンスルホン酸、フタル酸等の有機酸が使用される。特にアルミニウムキレート類が縮合促進性に優れていることから有効である。アルミニウムキレート類としては下記に示すものが挙げられる。

【0027】

【化3】

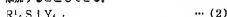


(式中、acacはアルチルアセトナート基、Prはプロピル基、Buはブチル基、Etはエチル基を示す。)

【0028】(C)成分の添加量は(A)成分100部に対して0.01~40部とすることが好ましい。

(C)成分の配合量が0.01部未満では硬化性が乏しく、40部を越えると耐水性が悪くなり、本発明のコーティング剤のポットライフが短くなる場合がある。

【0029】更に、表面硬度の向上及び硬化性向上の目的で(D)成分として下記式(2)で示される架橋剤を添加することもできる。



【0030】式中、R¹、cは上記と同様の意味を示し、Yは炭素数1~6のアルコキシ基、アルケノキシ基、アセトキシ基及びケトキシ基から選択される基である。

【0031】(D)成分として具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラキス(メチルエチルケトキシ)

シラン、メチルトリス(メチルエチルケトキシ)シラン、メチルトライソプロポキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルビス(メチルエチルケトキシ)シラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ビメルトリス(メチルエチルケトキシ)シラン、フェニルトライソプロポキシシランなどが使用される。

【0032】(D)成分の添加量は(A)成分100部に対して100部以下とすることが好ましい。添加量が100部を越えると、表面硬度を向上させることが困難となる場合があり、経済的にも不利である。

【0033】本発明のコーティング組成物は、公知の方法で製造することができ、また、取り扱いを容易にするために、各種有機溶媒で希釈することが好ましい。この場合、使用する有機溶媒は(A)成分の共重合体の種類、(B)成分の種類や分子量によって選ぶことができ、具体的にはトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ヘキサン、オクタン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、四塩化炭素等の有機塩素系溶剤、メ

タノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類の1種又は2種以上の混合溶剤とすることができる。

【0034】この有機溶媒の使用量はコーティング100部に対して50~300部とすることが好ましい。

【0035】また、本発明の組成物には必要に応じてレベリング剤、増粘剤、紫外線吸収剤等の添加剤を添加することができる。また、各種顔料、染料等の着色剤やアルミニウムペースト、タルク、ガラスフリット、金属粉等を添加し、塗料として用いることによって基体にコーティング被膜を形成することができる。

【0036】本発明のコーティング用組成物は、種々の塗布法で基体に塗布し、コーティング被膜を形成することができる。具体的には刷毛塗り、スプレー、浸漬、フローコーター、ナイフコーター、スピンコーター等の方法を用いることができる。また、現場塗装が可能である。

【0037】この場合、コーティング被膜の厚さは5~50μmとすることが好ましい。また、各種顔料添加の塗料での被膜の厚さは10~100μmとすることが好ましい。

【0038】本発明のコーティング組成物は各種金属基材、モルタル板、スレート板、コンクリート、木材、プラスチック基材、ガラス、更にはアクリル系、アルキッド系、ポリエステル系、エポキシ系、ウレタン系等の塗料の塗装面をコーティングする目的で使用することもでき、特にステンレス鋼板やコンクリート等に対して優れた密着性を示すものである。

【0039】

【発明の効果】本発明のコーティング用組成物は、種々の無機質基材、特にステンレス鋼板等との密着性に優れ、また、耐候性、耐水性、耐汚染性、耐アルカリ性等に優れた被膜を形成することができ、建築外装用塗料ビヒクル、金属プライマースで塗工することができるコーティング剤として有用である。

【0040】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるも

のではない。実施例の説明に先立ち、(A)成分の調製例について説明する。

【0041】〔調製例1〕プラスチックにトルエン100部を仕込み、メタクリル酸メチル80部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル15部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部及びアゾビスイソプロピロニトリル1部の混合物を窒素気流中、90℃で4時間かけて滴下し、次いで90℃で2時間熟成し、平均分子量(ポリスチレン換算)約30,000の共重合体のトルエン溶液を得た(固型分50%)。

【0042】〔調製例2〕調製例1においてメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルを20部とし、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いない以外は調製例1と同様にして平均分子量40,000の共重合体のトルエン溶液を得た(固型分50%)。

【0043】〔調製例3〕調製例1のメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル15部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン5部の代わりにメタクリル酸ブチル10部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン10部を用いた以外は調製例1と同様にして平均分子量35,000の共重合体のトルエン溶液を得た(固型分50%)。

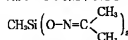
【0044】〔実施例1〕調製例1で得られた共重合体のトルエン溶液を固型分で50部(トルエン溶液で100部)、平均分子量約3,000で末端シラノールの $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{Si}-(\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2$ で示されるオルガノポリシロキサン50部、キシレン30部、イソブタノール20部の混合物にアルミニウムトリスアセチルアセトナート0.5部を加え、十分に混合した後、パーコーター(N.0.28)で厚さ3mmのステンレス鋼板(SUS304)に塗布し、150℃で30分間加熱硬化して被膜を得た。この被膜の乾燥膜厚は約20μmであった。この被膜の物性を下記の測定方法で測定した。結果を表1に示す。

鉛筆硬度

JIS-K5400の第6-14項に準じて測定した。

摩擦目衝撃性

JIS-K5400の第6-15項に準じたセロテープ*



【0047】〔実施例3〕調製例1で得られた共重合体のトルエン溶液を固型分で50部(トルエン溶液で100部)、平均分子量約800で末端メトキシ基の $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{Si}-(\text{CH}_3\text{O})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2$ で示されるオルガノポリシロキサン50部、キシレン30部、シクロヘキサノン20部の混合物にアルミニウムトリスアセチルアセトナート2部を加え、十分に混合した後、パーコーター(N.0.28)で厚さ0.3mmのステンレス鋼板(SUS304)に塗布し、室温で1週間硬化し

*剥離テストを行った。

マンドレルテスト

JIS-K5400の第6-16項に準じて測定し、2mmφで曲げた後の外観を下記基準に従って目視で判定した。

○：異常なし

×：微小クラックあり

キシレンラビング

キシレンを含ませた1cm×1cmの脱脂綿で塗膜を100回こすった後の外観を下記基準に従って目視で判定した。

○：良好

×：表面荒れ

耐水性

テストピースを純水中に浸漬し、2時間煮沸した後に蒸気目衝撃性試験と同様のセロテープ剥離テストを行った。

油性インク汚染性

硬化被膜上に黒色の油性インクペン(マジックインキ、べんてん(株)社製)でマーキングし、10分間風乾した後、イソプロピルアルコールを含浸した脱脂綿で拭き取り、下記基準に従って目視で判定した。

○：マーキングの残存が全くない

×：マーキングの残存がある

耐酸性

アトラスユブコン(株)東洋精機製作所製)によるデューサイクルテスト(70℃で8時間の紫外線曝露、50℃で4時間の湿潤曝露)1,000時間行った後に蒸気目衝撃性試験と同様のセロテープ剥離テストを行った。また、塗膜の外観を目視で判定した。

【0045】〔実施例2〕実施例1のコーティング用組成物に、更に下記式(5)で示す化合物を5部加えた以外は実施例1と同様にして乾燥膜厚約20μmの硬化被膜を得、実施例1と同様にして物性を測定した。結果を表1に併記する。

【0046】

[化4]

… (5)

で乾燥膜厚約15μmの被膜を得、実施例1と同様にして物性を測定した。結果を表1に併記する。

【0048】〔比較例1〕調製例2で得られた共重合体のトルエン溶液を固型分で50部(トルエン溶液で100部)、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{Si}-(\text{OH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_2$ で示されるオルガノポリシロキサン50部、キシレン50部を加え、十分に混合した後、実施例1と同様にして同様のステンレス鋼板に同様に塗布して、同様の乾燥膜厚の被膜を得、同様にして物性を測定した。結果

を表1に併記する。

【0049】【比較例2】実施例3において、共重合体のトルエン溶液として調製例3で得られたものを用いた以外は実施例3と同様にして乾燥膜厚約20 μ mの硬化

被膜を得、同様にして物性を測定した。結果を表1に併記する。

【0050】

【表1】

		実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
鉛 筆 硬 度		2H	3H	2H	2H	2H
高 壓 目 密 着 性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
マンドレル2mm ϕ		○	○	○	×	×
キシレンラビング		○	○	○	×	×
耐沸水性（密着性）		100/100	100/100	100/100	0/100	90/100
油性インク汚染性		○	○	○	×	×
耐 候 性	密 着 性	100/100	100/100	100/100	50/100	90/100
	外 観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし